

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-277794

(43)Date of publication of application : 14.11.1990

(51)Int.Cl.

C25D 3/12
C25D 3/32
C25D 3/38
C25D 3/54
H01F 1/053
H01F 7/02
H01F 41/02

(21)Application number : 01-101421

(71)Applicant : TOKIN CORP

(22)Date of filing : 20.04.1989

(72)Inventor : MOMOTANI HIROSHI
OTSUKA TSUTOMU

(30)Priority

Priority number : 63 97558	Priority date : 20.04.1988	Priority country : JP
63197083	09.08.1988	
63316469	16.12.1988	JP
		JP

**(54) ORGANIC SOLVENT ELECTROPLATING SOLUTION FOR PLATING FILM OF R2T14B INTERMETALLIC COMPOUND
PERMANENT MAGNET**

(57)Abstract:

PURPOSE: To form an oxidation-resistant coating film with the glossiness and adhesion improved by incorporating specified boric acid compd., alkali metal and tetraalkylammonium salt to the org. solvent electroplating soln. for a plating film as the supporting salt.

CONSTITUTION: A plating film is formed with the org. solvent electroplating soln. on the surface of an R2T14B intermetallic compd. permanent magnet material (R is the rare-earth elements including Y, and T is transition metals). At least one kind among the boric acid compd. contg. ≥ 1 kind among R'3BO3, MBO2, M'BO3 and M'2BxO (R' is H or an alkyl group, M is H or an alkali metal, M' is an alkali metal and $x \geq 2$), an alkali metal contg. either M'XO4 (X is a halogen) or R'4NXO4 or the XO4- salt of a tetraalkylamine, the BX4- salt (or PX6- salt) of an alkali metal and a tetraalkylamine and the R'COO- salt of an alkali metal is added to the plating soln. as the supporting salt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平2-277794

⑤ Int. Cl.⁸C 25 D 3/12
3/32

識別記号

庁内整理番号

6686-4K
6686-4K
7354-5E

④ 公開 平成2年(1990)11月14日

H 01 F 1/04 H※
審査請求 未請求 請求項の数 9 (全20頁)

⑥ 発明の名称 R、T、B金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電解メッキ液

⑦ 特 願 平1-101421

⑧ 出 願 平1(1989)4月20日

優先権主張 ⑨ 昭63(1988)4月20日⑩ 日本(JP)⑪ 特願 昭63-97558

⑨ 昭63(1988)8月9日⑩ 日本(JP)⑪ 特願 昭63-197083

⑫ 発 明 者 百 谷 浩 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号 株式会社トーキン内

⑬ 発 明 者 大 塚 努 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号 株式会社トーキン内

⑭ 出 願 人 株式会社トーキン 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

⑮ 代 理 人 弁理士 芦田 坦 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

R、T、B金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電解メッキ液

2. 特許請求の範囲

1) 金属元素の1種以上を含有する金属塩と、支持塩と、残部を有機溶媒とする有機溶媒電解メッキ液を用いる有機電解メッキ方法により、R、Fe、Bを主成分とするR、T、B金属間化合物永久磁石材料(ここで、RはYを含む希土類元素、Tは遷移金属を示す。)の表面に、メッキ膜を形成する有機電解メッキ工程において用いられるメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液において、前記支持塩として、

① R'、BO、(R'はH又はアルキル基を表す。)、MBO、(MはH又はアルカリ金属を表す。)、M'BO、(M'はアルカリ金属を表す。)、M'、B、O_x、(xは2以上の偶数で

ある。)を少なくとも一以上含むほう酸系化合物と、

② M'XO、及びR'、NXO、(Xはハロゲンを表す。)の少なくともどちらか一方を含むアルカリ金属又はテトラアルキルアンモニウムのXO_x-塩と、

③ M'BX、又はR'NBX、の少なくともどちらか一方を含むアルカリ金属及びテトラアルキルアンモニウムのBX_x-塩と、

④ M'PX、及びR'NFX、の少なくともどちらか一方を含むアルカリ金属及びテトラアルキルアンモニウムのPX_x-塩と、

⑤ M'CX、SO_x、及びR'、NCX、SO_x、の少なくともどちらか一方を含むアルカリ金属及びテトラアルキルアンモニウムのCX_x、SO_x-塩と、

⑥ R'COOM'を含むアルカリ金属のR'COO⁻塩と

からなるグループより選択された少なくとも一種以上を含有することを特徴とするR、T、B金属

間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液。

2) 第1請求項記載の前記支持塩は、

前記ほう酸系化合物として、

ほう酸 (H_2BO_3) を、

前記テトラアルキルアンモニウムの XO_4^- 塩として、過塩素酸テトラブチルアンモニウム ($[\text{C}_4\text{H}_9]_4\text{N}^+\text{BO}_4^-$) を含有することを特徴とする $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液。

3) 第1又は第2請求項記載の $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液において、

前記支持塩と共に添加される化合物として双活性クラウン化合物を含有し、これにより、前記有機溶媒中にアニオン錯体を形成して金属カチオンを活性化することを特徴とする $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液。

4) 金属元素の1種以上を含有する金属塩と、支

膜を形成する有機電解メッキ工程において用いられるメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液において、

前記有機溶媒として、

プロトン性両性溶媒及びプロトン受容性溶媒のうち少なくとも1種を含有することを特徴とする $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液。

6) 第5請求項記載の前記有機溶媒において、

前記プロトン性両性溶媒としては、メタノール (CH_3OH)、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) の少なくとも1種を含有し、

前記プロトン受容性溶媒として

ホルムアミド (HCONH_2)、ジメチルホルムアミド ($\text{HCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)、アセトアミド (CH_3CONH_2) の少なくとも1種を含有することを特徴とする $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液。

7) 第1～第6請求項記載のいずれかの $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液において、

持塩と、残部を有機溶媒とする有機溶媒電解メッキ液を用いる有機電解メッキ方法により、

R 、 Fe 、 B を主成分とする $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 金属間化合物永久磁石材料 (ここで、 R は Y を含む希土類元素、 T は遷移金属を示す。) の表面に、メッキ膜を形成する有機電解メッキ工程において用いられるメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液において、前記金属塩として、

トリフルオロ酢酸塩、酢酸塩、過塩素酸塩のうちの少なくとも1種を含有し、

当該塩として、 Ag 、 Pb 、 Sn 、 Cr 、 Ni 、 Cu 、 Zn の少なくとも1種を含有することを特徴とする $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液。

5) 金属元素の1種以上を含有する金属塩と、支持塩と、残部を有機溶媒とする有機溶媒電解メッキ液を用いる有機電解メッキ方法により、

R 、 Fe 、 B を主成分とする $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 金属間化合物永久磁石材料 (ここで、 R は Y を含む希土類元素、 T は遷移金属を示す。) の表面に、メッキ

前記支持塩と共に添加される安定剤として、

次亜リン酸塩 MH_2PO_2 及びスルファミン酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{S}$) の少なくともどちらか一方を含有することを特徴とする $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液。

8) 第1～第7請求項記載のいずれかの $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液において、実質的に、

前記金属塩の添加量は $0.1 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ 、

前記支持塩及び前記安定剤の添加量は 0.005 mol/l 以上、

残部が前記有機溶媒からなる

ことを特徴とする $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液。

9) 第1～第8請求項記載のいずれかの $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液に含有される水の含有量は、実質的に 3000 ppm 以下であることを特徴とする $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は有機電解メッキ法に基づくメッキ被膜による $R_2T_{14}B$ 金属間化合物系永久磁石（ここで、 R は Y を含む希土類元素、 T は遷移金属を示す。）の耐酸化性の改善に関し、特に $R_2T_{14}B$ 金属間化合物系永久磁石を被膜するメッキ膜を形成用の有機溶媒電解メッキ液に関する。

〔従来の技術〕

一般に、 $Nd \cdot Fe \cdot B$ 系磁石に代表される $R_2T_{14}B$ 希土類永久磁石は、 $Sm-Co$ 系希土類永久磁石に比べて優れた磁石特性を有することが知られている。しかも、価格的な面でも、資源的に豊富な Nd 、 Fe を主成分としているため、 $Sm-Co$ 系に比べて、より低価格で供給できるという利点もあり、その使用範囲が広がっている。

ところが、その反面、 $R \cdot Fe \cdot B$ 系希土類永久磁石は、その合金の金属組織中に、大気中で極

表面でのメッキ膜の生成及び成長が妨げられて、密着性不良及び粉末状の電着物となる問題が生じる。

また、たとえ、磁石体表面にメッキ膜若しくは化性被膜等の耐酸化性被膜を形成することができたとしても、磁石体表面と被膜との間に存在する酸化被膜や被膜内に残存する吸着水分子等により内部酸化が進行し、膜のフクレ及び膜の剥離等の密着性不良の原因を残すことになる。

また、イオンブレーティング等によるPVD法による表面処理法においても、膜組織が樹脂状析出となり、緻密性に欠ける。

すなわち、これら従来の表面処理法では、いずれも耐食性の向上を図ることが困難であった。

一方、特開昭68-9108号公報に記載されるように、非水溶液系メッキ液である有機溶媒を電解浴（テトラヒドロフラン系浴等）として用いる有機電解メッキ法により、希土類永久磁石の表面を被覆する方法も知られてはいる。しかし、非水溶液系メッキ液であっても、その有機溶媒自体が極

めて酸化しやすい $R-Fe$ 固溶体相を含有するという特殊な内的酸化要因を包含しているため、磁石表面に酸化皮膜が析出形成され、磁石特性の劣化及びそのバラツキが生じ、また、磁気回路等の部品として使用した場合には、係る酸化皮膜の飛散等により、周辺機器への汚染を引き起こすという問題があった。

そこで、従来は、特開昭60-54406号公報又は特開昭60-63903号公報に記載されるように、水溶液系メッキ液により、磁石体表面にメッキや化成皮膜等の耐酸化性被膜を形成する方法が採られていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上述した従来のメッキや化成皮膜等の耐酸化性被膜を形成する方法では、メッキ工程に用いるメッキ液において、多量の水や水溶液を使用するという外的酸化要因を有しているため、処理工程中に $R-Fe$ 固溶体相が優先的に酸化されてしまう欠点がある。その結果、メッキ工程において重要な前処理効果は喪失し、磁石体

性溶媒であることから、却って、水分を含み易く、しかも、有機溶媒は塩類の溶解度が小さいため、導電率すらも低下させてしまうという有機電解特有の欠点を有している。

さらに、係る有機溶媒の欠点を補うためには、従来の有機電解メッキに用いられる単なる支持塩では、酸化の著しい $R-Fe$ 固溶体相を有するという $R_2T_{14}B$ 希土類永久磁石材料特有の内的酸化要因に対処し得ず、このため、光沢性がなく、密着性も低いメッキ膜しか形成し得ないというのが現状であった。

そこで、本発明の第1の技術的課題は、上記欠点に鑑み、メッキ工程中において多量の水や水溶液を必要としない有機電解メッキ法における光沢性（外観性）及び密着性を向上させた耐酸化性被膜を形成する $R_2T_{14}B$ 金属間化合物系永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電解メッキ液を提供することである。

また、本発明の第2の技術的課題は、 $R_2T_{14}B$ 金属間化合物系永久磁石の包含する特殊な内的酸

化要因に対応し、種々の有機溶媒に使用し得る汎用性の高い支持塩を用いたメッキ膜用有機溶媒電解メッキ液を提供することである。

更に、本発明の第3の技術的課題は、有機溶媒への溶解度を高め、且つ、本発明に係わる支持塩の導電率をも高めたメッキ膜用有機溶媒電解メッキ液を提供することである。

更に、本発明の第4の技術的課題は、有機電解メッキ工程における外的酸化要因を除いたメッキ膜用有機溶媒電解メッキ液を提供することである。

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、金属元素の1種以上を含有する金属塩と、支持塩と、残部を有機溶媒とする有機溶媒電解メッキ液を用いる有機電解メッキ方法により、R、Fe、Bを主成分とするR、T、B金属間化合物永久磁石材料（ここで、RはYを含む希土類元素、Tは遷移金属を示す。）の表面に、メッキ膜を形成する有機電解メッキ工程において用いられるメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液にお

びテトラアルキルアンモニウムのCX、SO、⁻塩と、

⑤ R' COOM' を含むアルカリ金属の R' COO⁻ 塩と

からなるグループより選択された少なくとも一種以上を含有することを特徴とするR、T、B金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液が得られる。

本発明によれば、前記支持塩は、

前記ほう酸系化合物として、

ほう酸（H、BO₃）を、

前記テトラアルキルアンモニウムのXO₄⁻塩として、過塩素酸テトラブチルアンモニウム（〔CH₃〕₄（C₄H₉）₄NClO₄）を含有することを特徴とするR、T、B金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液が得られる。

本発明によれば、前記R、T、B金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液において、

いて、

前記支持塩として、

① R'、BO₃（R'はH又はアルキル基を表す。）、MBO₃（MはH又はアルカリ金属を表す。）、M'BO₃（M'はアルカリ金属を表す。）、M'、B、O_{(x+1)/2}（xは2以上の偶数である。）を少なくとも一以上含むほう酸系化合物と、

② M'XO₄及びR'、NXO₄（Xはハロゲンを表す。）の少なくともどちらか一方を含むアルカリ金属又はテトラアルキルアンモニウムのXO₄⁻塩と、

③ M'BX₄又はR'NBX₄の少なくともどちらか一方を含むアルカリ金属及びテトラアルキルアンモニウムのBX₄⁻塩と、

④ M'PX₄及びR'NPIX₄の少なくともどちらか一方を含むアルカリ金属及びテトラアルキルアンモニウムのPX₄⁻塩と、

⑤ M'CX₃SO₃及びR'、NCX₃SO₃の少なくともどちらか一方を含むアルカリ金属及

前記支持塩と共に添加される化合物として双選性クラウン化合物を含有し、これにより、前記有機溶媒中にアニオン錯体を形成して金属カチオンを活性化することを特徴とするR、T、B金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液が得られる。

本発明によれば、金属元素の1種以上を含有する金属塩と、支持塩と、残部を有機溶媒とする有機溶媒電解メッキ液を用いる有機電解メッキ方法により、R、Fe、Bを主成分とするR、T、B金属間化合物永久磁石材料（ここで、RはYを含む希土類元素、Tは遷移金属を示す。）の表面に、メッキ膜を形成する有機電解メッキ工程において用いられるメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液において、

前記金属塩として、

トリフルオロ酢酸塩、酢酸塩、過塩素酸塩のうちの少なくとも1種を含有し、

当該塩として、Ag、Pb、Sn、Cr、Ni、Cu、Znの少なくとも1種を含有することを特

微とするR, T, B金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液が得られる。

本発明によれば、金属元素の1種以上を含有する金属塩と、支持塩と、残部を有機溶媒とする有機溶媒電解メッキ液を用いる有機電解メッキ方法により、R, Fe, Bを主成分とするR, T, B金属間化合物永久磁石材料（ここで、RはYを含む希土類元素、Tは遷移金属を示す。）の表面に、メッキ膜を形成する有機電解メッキ工程において用いられるメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液において、

前記有機溶媒として、

プロトン性両性溶媒及びプロトン受容性溶媒のうち少なくとも1種を含有することを特徴とするR, T, B金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液が得られる。

本発明によれば、前記有機溶媒において、

前記プロトン性両性溶媒としては、メタノール（CH₃OH）、エタノール（C₂H₅OH）の少なくとも1種を含有し、

剤の添加量は0.005mol/l以上、残部が前記有機溶媒からなることを特徴とするR, T, B金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液が得られる。

本発明によれば、前記のいずれかのR, T, B金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液に含有される水の含有量は、実質的に3000ppm以下であることを特徴とするR, T, B金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液が得られる。

【発明の概要】

本発明の有機電界メッキ液は、有機溶媒中へメッキ層となる金属塩及び支持塩を溶かし込んだ溶液を電界液として使用するメッキ方法であると言える。

一本発明の支持塩（第1及び第2請求項）－

ここで、支持塩は、溶液中はイオンに分離した状態（E, NH₄Cl → NH₄⁺, Cl⁻）で存在し、溶液に導電性をもたせることは知られているが、本発明者らは、斯る支持塩の性状の選択

前記プロトン受容性溶媒としてホルムアミド（HCONH₂）、

ジメチルホルムアミド（HCON（CH₃）₂）、アセトアミド（CH₃CONH₂）の少なくとも1種を含有することを特徴とするR, T, B金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液が得られる。

本発明によれば、前記のいずれかのR, T, B金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液において、

前記支持塩と共に添加される安定剤として、

次亜リン酸塩MH₂PO₃及びスルファミン酸（C, H, NO, S）の少なくともどちらか一方を含有することを特徴とするR, T, B金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液が得られる。

本発明によれば、前記のいずれかのR, T, B金属間化合物永久磁石のメッキ膜用有機溶媒電気メッキ液において、実質的に、前記金属塩の添加量は0.1～2.0mol/l、前記支持塩及び前記安定

によつては、R, T, B希土類磁石材料に対して、導電性を向上させるだけでなく、メッキ膜の性状（密着性、光沢性等）、結晶粒の形状、耐食性に多大な影響を及ぼすことを見出し、本発明に至ったものである。

そこで、本発明者らは、種々の実験を行なった結果、特許請求の範囲の第1請求項に記載のとおり、メッキ浴の導電性を向上させるだけでなく、メッキ膜の耐食性、密着性および外観性（光沢性）を向上させ、しかも、R, T, B希土類永久磁石材料の特質に合致した支持塩を得た。

これら本発明に係る支持塩をX⁺Y⁻の形で表わすとX⁺Y⁻はそれぞれ

X⁺……H⁺, M⁺（アルカリ金属）, NR⁺₄
（R：Hまたはアルキル基）

Y⁻……ほう酸系陰イオン, XO₄⁻, BX₄⁻, PX₄⁻, CX₃SO₃⁻, RCOO⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, etc（X：ハロゲン, R'：Hまたはアルキル基）のイオンで表わされるがR, T, B希土類永久磁石材料の特質

に合致した X^+ 、 Y^- の組合せがポイントとなる。

換言すれば、上述の中で X^+ として H^+ 、 M^+ 、および NR_4^+ のようなカチオンを用いても、 Y^- が NO_3^- 、 SO_4^{2-} のようなアニオンである通常の組合せでは、メッキ膜に光沢もなく、更にメッキ膜と $R_2T_{14}B$ 希土類永久磁石材料との密着性が悪く、優れた耐食性をもった $R_2T_{14}B$ 希土類磁石材料は得られず、これは、アニオン Y^- の放電反応が電極表面上で起こり、これらの生成物やアニオンにより、電界液中の酸化力が増加し、電界液中で $R_2T_{14}B$ 希土類永久磁石材料の表面を侵してしまうからである。その結果、メッキ膜の密着性等の劣化を及ぼすことになる。

ここに、本発明による支持塩を用いることにより、メッキ可能な金属は、通常の水溶液を用いる電解メッキと同様、 Ni 、 Cr 、 Cu 、 Sn 、 Co 等の金属が可能であり、その用途により多くの選択ができる。また、用いる有機溶媒も、エタノール、メタノール等のアルコール類、ベンゼン

等の芳香族、アミド類、 BPC 、ヘキサン、キシレン等の多種様々な有機溶媒を用いることができる。尚、誘電率が高く、粘性の低いもの、さらに公害等を考慮し蒸気圧が低く、危険性、毒性の低いものをを選択するのが好ましい。

しかも、本発明に係る支持塩は、通常の水溶液を用いた電解メッキで使用される支持塩とは異なるものの、その手法等は比較的容易であり、コスト的にも安価であり、従来の耐食性向上の手段として用いられている樹脂コーティング、スパッタ等の乾式メッキ比べ、低コストで製造でき、工業上極めて有効であると言える。

—双環性クラウン化合物(第3請求項)—

次に、上述した本発明に係わる支持塩と共に使用することにより、有機溶媒のメッキ金属に対する溶解度を高め、且つ、支持塩の導電性を高める双環性クラウン化合物について、説明する。

一般に、有機溶媒は、水溶液の場合に比較して、塩類の溶解度が小さいため、結果的に反応速度も小となり、導電率も低くなることは避けられない。

とも本発明の特徴である。

具体的には、トリエチルアルミニウム($Al(C_2H_5)_3$)、トリフルオロ酢酸ニッケル($Ni(CF_3COO)_2$)、トリフルオロ酢酸銅($Cu(CF_3COO)_2$)、過塩素酸塩等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

—本発明の有機溶媒(第5及び第6請求項)—

まず、有機電界メッキ工程中における外的酸化要因を除く方法において、その有機溶媒について説明する。

一般に希土類金属(R)の化合物は3価のイオン性化合物が主である。金属は陽性で反応性に富み、冷水と徐々に次のように反応する。



さらに反応が進行すると、ここで生成した水酸化物が酸化物となることは容易に推定される。このことから、 $R_2T_{14}B$ 系合金に耐酸化性皮膜を付与する際には、水との接触を極力避ける必要があることが分かる。

本発明者らは、この問題点を改善するため、電離したイオンと錯体を形成し、有機溶媒への溶解度を増加し、本発明に係る支持塩と共働し得るが化合物を種々検討した。その結果、本発明の目的にかなう化合物として、アニオンを包接し得る双環性クラウン化合物を見出した。

クリプタンドが効果があったことは、この化合物がアニオンを包接して有機溶媒中に可溶化するとともに、通常、電解質は、溶液中でイオン対で存在し溶液全体は電氣的に中性であるが、アニオンが包接されることによって、あたかも溶液中にカチオンだけが存在するような状態となったためと解される。

—本発明の金属塩(第4請求項)—

更に、本発明では、種々の金属塩が溶質として使用し得る。しかも、本発明の電解メッキ液の安定な電位範囲が広いことから、活性水素を持たない溶媒を使用した場合に、金属電析時の同時発生がなくなるため、水溶液からの電析が通常は困難であるアルミニウムやチタンの塩が使用できるこ

そこで、溶媒としての水の代替として、有機溶媒が使用されるものである。

本発明に使用する有機溶媒として各種有機溶媒が使用可能であるが、有機電解メッキ浴の溶媒としては一般に次のような性質をもった溶媒を選択するのが好ましい。

- 1) 毒性、危険性が少ない。
- 2) 粘度が低く、導電性がよい。
- 3) 誘電率が高く、溶質の溶解と解離を容易にする。

また、本発明による有機電解メッキ法によりメッキ可能な金属は、通常の水溶液を用いる電解メッキ同様、Ni, Cr, Cu, Sn, Co等の金属が可能であり、その用途により多くの選択ができる。

また、用いる有機溶媒も先に述べたようにアルコール類、芳香族、アミド類、ヘキサン、キシレン等様々なものが用いられるが、誘電率が高く粘性の低いもの、水分の低く水との親和力の低いものが好ましいが、水分に関しては本発明に示した

如く、脱水して使用すればよい。また、公害等を考慮し蒸気圧が低く、危険性、毒性の低いものを選択するのが好ましい。

これらの点に鑑み、使用できる溶媒としては、高い比誘電率、低い粘度、室温付近で液体であり、揮発性が低い等の物性が要求される。使用される代表的な有機溶媒を表-1に示す。

以下余白

表-1 使用される溶媒とその物性値

溶 媒 構 造	液体範囲 (℃)	比誘電率	粘 度 (cp)
アセトニトリル $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$	-42~82	36	0.35
ジメチルホルム アミド $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases} \end{array}$	-81~153	37	
メタノール CH_3-OH	-98~65	33	
テトラヒドロ フラン $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	-85~66	7.5	0.40
1,2-ジメト キシエタン $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	-58~82	7.2	0.46
γ-ブチロ ラクトン $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	-44~204	39	1.75

- 本発明の含水量3000ppm (第9請求項) -

同様に、有機電界メッキ工程中における外的酸化要因を除く方法において、その含有水分量について説明する。

上述した有機溶媒を使用するに当たっても、最も注意すべきは、水分であるが、これら極性溶媒は水を溶解するものが多く、処理工程中に多量に水分を含んでしまうという必然的な欠点がある。

この含有水分量は、各種有機溶媒を製造する段階において生成され、また、有機溶媒により吸水性が異なり、その後の保存状態、使用環境によりその水分含有量は変化する。

特にエタノール、メタノール等の低分子アルコールは、水の溶解度が無限大であり、その吸水性は高い。また他の有機溶媒においても、吸水性の高いものが存在する(ホルムアミド等)。即ち、この有機溶媒の有する吸水性のため、使用及び保存環境により、有機溶媒自体の水分含有量は変化する。

そこで、本発明者らは、この有機電解メッキに

おける諸条件の影響を検討した結果、特に有機溶媒中の水分量及びメッキ処理雰囲気を制御することを見い出したものである。

すなわち、本発明によれば、有機電解メッキの有機溶媒中の水分を、3000ppm以下とし、しかも、メッキ槽等の雰囲気 N_2 、 Ar 等とし、大気とし、断した雰囲気にて有機電解メッキを行なうものである。

これにより、本発明における有機溶媒は、エタノール、メタノール等のアルコール類、ベンゼン等の芳香族、アミド類、BPC、プロピレンカーボネイト、ヘキサン、キシレン等の様々な、有機溶媒を用いることもできる。

なお、水分の量を3000ppm以下としたのは、耐食性、光沢度に優れたメッキ槽を得るための上限であるからである。

本発明において有機溶媒中の水分量を3000ppm以下とする方法としては、通常行なわれるCa金属、モレキュラーシーブ等を用いた脱水方法を用いればよく、さらにメッキ環境を保護する

ためには、電解槽を Ar 、 N_2 等の不活性ガス雰囲気中に配置すればよい。特に、グローブボックス等が好ましい。

—本発明の各構成成分の含有量(第8請求項)—

本発明で使用する金属塩は $0.1 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ 有機溶媒中に含有していれば、メッキにより良好な皮膜を形成することができ、目的に応じてその濃度を変えることができる。なお、 0.1 mol/l より少ない領域ではメッキ膜生成能力が低く、共存反応である水素発生等による電流効率の低下、またメッキ時間も長時間を要するため、金属塩の添加量の下限は 0.1 mol/l とする必要がある。また、 2.0 mol/l より多い領域では、反応速度の増大に伴う、メッキ皮膜の不均一化、及び金属塩の有機溶媒に対する溶解度の限界により、未溶解金属塩粉末が、メッキ皮膜の生成反応に悪影響を及ぼすため、金属塩の添加量の上限は 2.0 mol/l とする必要がある。

有機溶媒に添加する支持塩及び安定剤は、

①電気メッキ、および電気分解を行なうときの

支持塩であって、電解を行なう際に、導電性を付与するもの、

②メッキ浴の安定剤、緩衝剤等に用いられるものであり、これら添加剤を1種だけでも、また2種以上を混合添加しても目的は達成できる。

支持塩及び安定剤の添加濃度としては 0.005 mol/l 以上添加すれば目標のメッキを行なうことができるので十分である。なお、 0.005 mol/l より少ない領域ではメッキ液への導電性の付与、安定化、緩衝作用には不十分であり、添加剤は 0.005 mol/l 以上とする必要がある。

以上述べたように本発明における組成のメッキ液を有機溶媒電解メッキにおいて使用することにより、緻密で均一な膜組織を得ることができ、耐食性に優れた、しかも密着性に優れ、外観上金属光沢に優れたメッキ膜をNd-Fe-B系希土類永久磁石表面に得ることができ、工業上極めて有効である。

【実施例】

次に、本発明の実施例について説明する。

—第1実施例—

メッキ試験用試料を以下のように作成した。

まず、通常の粉末冶金法により、33Wt%Nd・10Wt%B・FeBaの組成を有する焼結体を作成し、この焼結体を $10 \times 10 \times 5$ (mm)の寸法に切断加工し、メッキ試験用試料とした。

上記の試料を、表-2に示す支持塩、電析条件において有機電解メッキを行ない、各条件における試験を作成した。ここで、電解液の主成分を成す有機溶媒として、メタノール(CH_3OH)、金属塩としてトリフルオロ酢酸ニッケル($Ni(CF_3COO)_2$)を使用している。

なお、比較材として、塩化アンモニウム(NH_4Cl)、硝酸リチウム($LiNO_3$)、硫酸水素アンモニウム($(NH_4)HSO_4$)を支持塩として使用したときの試料を作成した。

以下余白

表-2

Ni (CF₃COO)₂・CH₃OH 浴からの Ni メッキ

分 類	試料	支持物名	化学式	電流密度 (A/dm ²)	浴温 (°C)
R', BO,	1	ほう酸トリメチル	H ₃ BO ₃	3	50
MBO,	2	メタほう酸	(CH ₃) ₂ BO ₂	1	40
M' BO,	3	メタほう酸カリウム	KBO ₂	2	50
	4	過ほう酸ナトリウム	KBO ₃	2	40
	5	過ほう酸ナトリウム	NaBO ₂	2	40
	6	過ほう酸ナトリウム	NaBO ₃	2	40
M', BxO	7	四ほう酸ナトリウム	K ₄ B ₄ O ₇	2	40
	8	過四ほう酸ナトリウム	Na ₂ B ₄ O ₇	2	30
	9	過四ほう酸ナトリウム	Na ₂ B ₄ O ₇ ・10H ₂ O	1	30
M' XO,	10	過塩素酸ナトリウム	NaClO ₄	1	40
	11	過塩素酸リチウム	LiClO ₄	2	40
	12	過塩素酸ナトリウム	NaIO ₄	1	40
R', NXO,	13	過塩素酸アンモニウム	H ₄ NC ₂ O ₄	1	30
	14	過塩素酸テトラエチルアンモニウム	(Et) ₄ NC ₂ O ₄	3	50
	15	過塩素酸テトラブチルアンモニウム	(Bu) ₄ NC ₂ O ₄	3	50
M' BX,	16	テトラフルオロほう酸リチウム	LiBF ₄	3	40
R', NBX,	17	テトラフルオロほう酸リチウム	(Bu) ₄ NBFO ₄	4	40
M' PX,	18	ヘキサフルオロリン酸リチウム	LiPF ₆	2	40
R', NFX,	19	ヘキサフルオロリン酸リチウム	(Bu) ₄ NPF ₆	3	50
M' CX, SO,	20	トリフルオロメタンスルホン酸リチウム	LiCF ₃ SO ₃	1	40
	21	トリフルオロメタンスルホン酸	(Hu) ₄ NCF ₃ SO ₃	4	40
R' COOM'	22	ギ酸カリウム	HCOOK	2	30
	23	酢酸カリウム	CH ₃ COOK		40
	24	酢酸ナトリウム	CH ₃ COONa		40
支持塩 2種以上 添加	25	H ₃ BO ₃ : (Bu) ₄ NC ₂ O ₄ = 5 : 5		3	50
	26	(CH ₃) ₂ BO ₂ : NaClO ₄ = 2 : 8		1	40
	27	KBO ₂ : H ₄ NC ₂ O ₄ = 6 : 4		1	30
	28	Na ₂ B ₄ O ₇ : (Bu) ₄ NBFO ₄ = 5 : 5		1	40
	29	(Bu) ₄ NC ₂ O ₄ : CH ₃ COOK = 8 : 2		1	50
	30	H ₃ BO ₃ : (Bu) ₄ NCF ₃ SO ₃ = 5 : 5		1	40
	31	H ₃ BO ₃ : (CH ₃) ₂ BO ₂ : (Bu) ₄ NC ₂ O ₄ = 4 : 2 : 4		1	50
	32	K ₄ B ₄ O ₇ : LiBF ₄ : NaClO ₄ = 4 : 5 : 1		1	40
比 較 材	33	塩化アンモニウム	NH ₄ Cl		40
	34	硝酸リチウム	LiNO ₃		50
	35	硫酸水素アンモニウム	NH ₄ HSO ₄		40

ここで、表-2に示した電析条件でメッキした試料（試料№1～35）の耐食性試験を行なった。その方法および条件は、低温恒湿度試験で 60℃で、95%、2000hr 施した。表-3に、これらの耐食性試験結果を示す。

以下余白

表-3 各種支持塩で得たメッキ試料の耐食性試験結果

試験時間(hr)	50	100	300	500	1000	1500	2000
試料№							
本	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	3	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	6	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	7	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	8	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	9	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	11	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	12	◎	◎	◎	◎	◎	◎
劣	13	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	14	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	15	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	16	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	17	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	18	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	19	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	20	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	21	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	22	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	23	◎	◎	◎	◎	◎	◎
明	24	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	25	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	26	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	27	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	28	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	29	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	30	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	31	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	32	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	33	×	×	×	×	×	×
	34	×	×	×	×	×	×
	35	×	×	×	×	×	×

ここで、◎…表面状態変化なし

○…表面状態劣化

△…表面のよけ

×…表面の析出

を要す

次に、第1実施例による有機電解メッキと通常のワット浴より形成されるメッキとの比較を行うため、第1実施例で用いたNd・Fe・B焼結体へワット浴でNiメッキした試料と、第1実施例のメタノール-Ni塩-Na₂B₄O₇の浴より形成したNiメッキ試料についてSIMSによる分析を行なった。

その結果を、第1図、第2図に示す。ここで、第1図は、ワット浴によるメッキ試料の結果、第2図は有機電解メッキ(Ni塩-Na₂B₄O₇-メタノール)の結果を示したものである。

第1図、第2図より通常のワット浴によるメッキでは、H₂O、O₂といったNd・Fe・Bを酸化する物質が多く存在していることが分かる。

また、本実施例の有機電解メッキについては、C-Hの化合物のピークが多くみられるものの、H₂O、O₂といった悪影響を及ぼすピークは、全く認められず、通常のワット浴によるメッキと、有機電解メッキとでは、そのメッキ層に含有される不純物は明らかに異なることがわかった。

- 第2実施例 -

通常の粉末冶金法による33wt%Nd-1.0B-Febaggの組成を有する焼結体を得た。この焼結体と10×10×5(mm)の寸法に切り出しメッキ試験用T、Rをいくつか得た。

次に、表-4に示すメッキ条件にて本実施例に係わる有機電解メッキ(a, b, c)及び比較材として支持塩NH₄Cl(塩化アンモニウム)を用いた有機電解メッキ(比較例1)、通常のワット浴による電解Niメッキ(比較例2)の条件の試料を作製した。

以下余白

表-4 各試料のメッキ条件

試料	有機溶媒	支持塩	有機金属	電流密度 (A/dm ²)	温度 (℃)
a	メタノール	H ₂ BO ₃	Ni(CF ₃ COO) ₂	5	50
b	メタノール	BO ₃ (CH ₃) ₃	"	2	40
c	メタノール	BO ₃ (CH ₃) ₃ ・H ₂ BO ₃ =5:5	"	2	50
比較例1	エタノール	NH ₄ Cl	"	3	40
比較例2	ワット浴による通常の電解Niメッキ				40

これらメッキされた試験片80℃×95%湿度試験を500hr施した。この耐食性試験結果を表-5に示す。

表-5より本発明に係る実施例による支持塩を用いた試料は比較材に比べ著しく耐食性に優れていることがわかる。

以下余白

表-5 各種支持塩でのメッキ膜厚と耐食性試験結果

試料記号	平均膜厚 (μm)	試験時間 (hr)				
		50	100	150	800	500
a	10	◎	◎	◎	◎	○
b	17	◎	◎	◎	◎	○
c	16	◎	◎	◎	◎	○
比較材1	10	◎	◎	◎	◎	○
比較材2	16	◎	◎	◎	◎	○

◎…変化なし

○…一部フクレ

△…赤さびが認められる

×…全面に赤さび又は膜のハハクラ

(80℃×95%RH)

オンを用いた場合に、これらのアルカリ金属イオンと配位し易いクラウン化合物を選択すれば同様の効果が期待できることは容易に推察できるところである。

次に、表-6に示した電析条件でメッキした試料(№36~39)の耐食性試験(恒湿恒湿試験で60℃、95%、2000hr)を行なった。

表-7にこれらの耐食性試験結果を示す。

以下余白

以上、Nd・Fe・Bについて述べたが、Yを含めた希土類(R)-T(遷移金属)-B系合金についても同様の効果が期待できることは容易に推察できるところである。

-第3実施例-

通常の粉末冶金法により、33wt%Nd-1.0wt%B-Febalの組成を有する焼結体を作成し、この焼結体を10×10×5(mm)の寸法に切断加工し、メッキ試験用試料とした。

上記の試料を表-6に示すクラウン化合物を添加した電析条件において有機電解メッキを行ない、各条件における試料を作成した。表-6より、クラウン化合物を添加することにより、これらが電溶液中のNiイオンに強く配位し、それにより金属性の解離が促進され、イオンの移動度を大きくしている。その結果として、クラウン化合物を添加した方が、無添加の場合に比べ、同じ電流を流すのに必要な電圧が少なくてすむ。

本実施例ではNiイオンに配位し易いクラウン化合物を選択したが、支持塩にアルカリ金属のイ

表-6 クラウン化合物添加のメッキ条件

試料記号	有機金属	有機電解質	支持塩	クラウン化合物	電流密度 (A/cm^2)	浴温 ($^{\circ}\text{C}$)	電圧 (V)
36	Ni(2M, 000)	CH ₃ OH	Na ₂ B ₄ O ₇	無添加	2	30	5.6
37	"	"	"	24Krone8	"	"	4.2
38	"	"	LiCl, SO ₃	無添加	1	40	3.5
39	"	"	"	16Krone5	"	"	2.8

表-7 メッキ試料の耐食性試験結果

試験結果 (hr)	50	100	300	500	1000	1500	2000
36	○	○	○	○	○	○	○
37	○	○	○	○	○	○	○
38	○	○	○	○	○	○	○
39	○	○	○	○	○	○	○

○ 表面状態変化なし
○ 表面状態変化を被す。

て測定したところ 50 ppm, 280 ppm, 630 ppm, 620 ppm, 1540 ppm, 2860 ppm, 3510 ppm, 5780 ppm であった。この7種類のメタノールを用い上記メッキ条件にてメッキと施した。

得られた7種類のメッキされて資料について、その外観観察、及び80°C r 95% 恒温恒湿試験を500hr施した。

表-8に試験結果を示す。表-8より浴中の水分量が3000 ppm 以下では外観にもすぐれ、耐食性良好なメッキ層が得られることがわかる。

以下余白

一第4実施例一

通常の粉末冶金法により、33wt% Nd-1.0B-FeBA2の組成を有する焼結体を得た。この焼結体を10×10×5(mm)寸法に切り出し、メッキ試験用のT.Pを何個か得た。次にメッキ方法としてメタノール-ホウ酸-トリフルオロ酢酸NIによる有機電解メッキを上記試料に施した。この時の電解条件は、浴温40°Cにて電流密度3(A/dm²)とした。ここで、メタノール中の水分量による差を検出するために、あらかじめ水分量を調整したメタノールを5種類用意した。この5種類のメタノールの水分をカールフィッシャー法にて測定したところ、50 ppm, 280 ppm, 630 ppm, 620 ppm, 1540 ppm, 2860 ppm, 3510 ppm, 5780 ppm であった。この7種類のメタノールを用い上記メッキ条件にてメッキと施した。

得られた7種類のメッキされて資料について、その外観観察、及び80°C r 95% 恒温恒湿試験を500hr施した。表-8に試験結果を示す。

表-9. 大気開放型と、Ar雰囲気中にて行なったメッキされたNd-Fe-B磁石の表面外観と耐食性試験結果

浴槽の雰囲気	メッキ層の表面外観	試験時間 (hr)				
		100	300	500	750	1000
大気	灰色味を帯びたよい金属光沢	○	○	○	△	x
Ar	NIの膜面を有した金属光沢	○	○	○	○	x

(80°C × 95% R.H)

以下余白

- 第4実施例5 -

第4実施例で得られた33Nd-1.0B-Fe-bal (wt%)の組成を有する試料について、第4実施例と同じくメタノール-ホウ酸-トリフルオロ酢酸Niの電解液とし、比較例の大気開放型のメッキ浴、本発明に係るグローブボックスを用いたAr雰囲気中に配置したメッキ浴の2種類のメッキを施した。

次にこれら試料の外観検査、80℃×95%恒温恒湿試験を1000hr施した。表-8に試験結果を示す。

表-9よりAr雰囲気中で処理した試料の方が、外観、耐食性共に優れていることがわかる。

以下余白

表-9. 大気開放型と、Ar雰囲気中にて行なつたメッキされたNd・Fe・B磁石の表面外観と耐食性試験結果

溶槽の雰囲気	メッキ浴の表面外観	試験時間 (hr)				
		100	300	500	750	1000
大気	灰色味を著たによい金属光沢	○	◎	○	△	×
Ar	Niの顔面を有した金属光沢	○				×

(80℃×95%R.H.)

以下余白

- 実施例6 -

めっき試験用試料を以下のようにして作製した。

通常の粉末冶金法により33wt%Nd-1.0wt%B-Fe-balの組成を有する焼結体を作製し、この焼結体を10×10×1mmの方法に切断加工し、めっき試験用試料とした。

この試料を表-10に示すめっき液組成及び電析条件において有機電解めっきを行ない、各条件における試料を作製した(試料40~63)。

尚、比較材としてNi(NO₃)₂を金属塩として使用したときの試料も作製した(試料64, 65)。更に通常の水溶液電解めっき(Vatts浴)Alイオンプレーティングによる試料66及び67も作製した。

表-10に示した電析条件でめっきした試料(試料40~67)の耐食性試験を行なった。その方法、及び条件は恒温恒湿試験で60℃、95%×2000hr施した。

表-11にこれらの耐食性試験結果を示す。なお、試験した試料は表-10中の電析条件におい

て、最も良好なめっき膜が得られた条件で作製した試料について行なった。

表-11より、本発明による金属塩を用いた有機電解法によりめっきした試料40~63は比較材64~67に比べ著しく耐食性に優れていることがわかる。

以下余白

第 10 表

メッキ液組成および電析条件

試料 No.	金属塩	有機溶媒	支持塩	電流密度 (A/dm ²)	浴温 (℃)
40 41 42 43 44 45 46	Ni(CF ₃ COO) ₂	CH ₃ OH	H ₂ BO ₃ Na ₂ B ₄ O ₇ ・O NaCO ₃ ・O KBF ₄ (Bu) ₄ N ⁺ ・HCO ₃ ⁻ ・O H ₂ BO ₃ ・(Bu) ₄ N ⁺ ・HCO ₃ ⁻ ・O Na ₂ B ₄ O ₇ ・(Bu) ₄ N ⁺ ・HCO ₃ ⁻ ・O	0.5 ~ 5	20 ~ 50
47 48 49	Ni(CF ₃ COO) ₂	"	C ₂ H ₅ NO ₂ S HOSO ₂ ・NH ₂ C ₂ H ₅ NO ₂ S・H ₂ BO ₃	"	"
50 51 52 53	Ni(C ₂ O ₄) ₂	"	H ₂ BO ₃ Na ₂ B ₄ O ₇ ・O KBF ₄	"	"
54 55	Ni(CF ₃ COO) ₂ Ni(C ₂ O ₄) ₂	"	H ₂ BO ₃ ・KBF ₄	"	"
56 57 58 59	Ni(CH ₃ COO) ₂ Ni(C ₂ O ₄) ₂ Ag(CF ₃ COO) ₂	"	C ₂ H ₅ NO ₂ S C ₂ H ₅ NO ₂ S・H ₂ BO ₃	"	"
60 61 62 63	Cu(CF ₃ COO) ₂ Zn(CH ₃ COO) ₂	"	H ₂ BO ₃ (Bu) ₄ N ⁺ ・HCO ₃ ⁻ ・O C ₂ H ₅ NO ₂ S H ₂ BO ₃ (Bu) ₄ N ⁺ ・HCO ₃ ⁻ ・O	"	"
比較 64 65 66 67	Ni(NO ₃) ₂ Valis 浴による水溶液電析 Ag イオン交換電析	"	H ₂ BO ₃ (Bu) ₄ N ⁺ ・HCO ₃ ⁻ ・O	1 ~ 5	40 ~ 50

第 11 表
各種金属塩で得たメッキ材の耐食性試験

試料 No.	試験時間 (hr)	50	100	300	500	1000	1500	2000
40 41 42 43 44 45 46		○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
47 48 49		○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
50 51 52 53		○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○
54 55		○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
56 57		○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
58 59		○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
60 61 62 63		○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○
比較 64 65 66 67		× △ × ○	× △ × ○	× △ × ○	× △ × ○	× △ × ○	× △ × ○	× △ × ○

○ 変化なし
○ 表面変色
△ 膜のふくれ
× 剥き出し

これは、硝酸系の金属塩の場合には、Nd-Fe-B 磁石表面を著しく浸食し、磁石体表面での電析を妨げるが、酢酸系、および過塩素酸の金属塩の場合にはその影響が極めて少ないために得られた結果であろう。

以上、金属間化合物系永久磁石として Nd-Fe-B 系について述べたが R (Y を含む希土類元素) - T (遷移金属) - B 系合金に関しても同様の効果が期待できることは容易に推察できることである。

以下余白

- 第7実施例 -

めっき試験用試料を次のようにして作製した。

通常の粉末冶金法により、33wt% Nd - 1.0wt% B - Fe bal. の組成を有する焼結体を作製し、この焼結体を10×10×1mmの寸法に切断加工し、めっき試験用試料とした。

上記の試料を次の第12表及び第13表に示すめっき液組成、および電析条件において有機電解めっきを行ない、各条件における試料を作製した。尚、浴温は、室温を下限沸点温度よりやや低い温度を上限とした。

なお比較材としてアセトニトリル (CH₃CN)、エチルメチルケトン (CH₃COC₂H₅)、[金属イオンと結合し難く、電析し易い金属錯体を作り難いもの] を有機溶媒として使用したときの試料も作製した。更に通常の水溶液電解めっき (Watts浴)、A₂イオンブレーティングによる試料も作製した。

以下表目

第12表

めっき液組成、および電析条件

試料 No.	金 属 塩	支 持 塩	有 機 溶 媒	電 流 密 度 (A/dm ²)	浴 温 (℃)
68	Ni(CF ₃ COO) ₂	H ₂ BO ₃	CH ₃ OH		20~50
69	Ni(CF ₃ COO) ₂	[CH ₃ (CH ₂) ₄] ₂ NC ₂ O ₄	CH ₃ OH	0.5~5.0	20~50
70	Ni(CF ₃ COO) ₂	H ₂ BO ₃	C ₂ H ₅ OH	0.5~5.0	20~70
71	Ni(CF ₃ COO) ₂	H ₂ BO ₃	CH ₃ CH(OH)CH ₃	0.5~5.0	20~80
72	Ni(CF ₃ COO) ₂	H ₂ BO ₃	C ₂ H ₅ OH	0.5~5.0	20~110
73	Ni(CF ₃ COO) ₂	H ₂ BO ₃	HCON(CH ₃) ₂	0.5~5.0	20~100
74	Ni(CF ₃ COO) ₂	H ₂ BO ₃	CH ₃ CONH ₂	0.5~5.0	20~160
75	Ni(CF ₃ COO) ₂	H ₂ BO ₃	HCONH ₂	0.5~5.0	20~140
76	Ni(CH ₃ COO) ₂	C ₂ H ₅ NO ₂ S	CH ₃ OH	0.5~5.0	20~50
77	Ni(CH ₃ COO) ₂	C ₂ H ₅ NO ₂ S	HCON(CH ₃) ₂	0.5~5.0	20~100
78	Ni(CH ₃ COO) ₂	NaN ₃ PO ₃	CH ₃ OH	0.5~5.0	20~50
79	Ni(CH ₃ COO) ₂	NaN ₃ PO ₃	C ₂ H ₅ OH	0.5~5.0	20~70
80	Ni(CH ₃ COO) ₂	NaN ₃ PO ₃	HCONH ₂	0.5~5.0	20~140
81	Ni(CF ₃ COO) ₂ Ni(H ₂ BO ₃	CH ₃ OH:HCONH ₂ = 8:2	0.5~5.0	20~50
82	Ni(CF ₃ COO) ₂	H ₂ BO ₃	HCON(CH ₃) ₂ :HCONH ₂ = 8:4	0.5~5.0	20~100
83	Ni(CF ₃ COO) ₂	[CH ₃ (CH ₂) ₄] ₂ NC ₂ O ₄	C ₂ H ₅ OH:HCONH ₂ = 8:4	0.5~5.0	20~70

試料 No.	金属塩	支持塩	有機溶媒	電流密度 (A/dm ²)	浴温 (°C)
84	Ni(CH ₃ COO) ₂	C, H, NO, S	C ₂ H ₅ , CH ₃ COOH, -8:4	0.5~5	20~30
85	Ni(CH ₃ COO) ₂	NaH ₂ PO ₄	CH ₃ COOH, -8:2	0.5~5	20~30
86	Ni(CF ₃ COO) ₂	[CH ₃ (CH ₂) ₃] ₂ NH ₂ Cl	CH ₃ COOH	0.5~5	20~30
87	Ni(CF ₃ COO) ₂	H ₂ SO ₄	CH ₃ COOH, H ₂	0.5~5	20~30
88	V ₂ O ₅	浴による水溶液電解	Niメッキ	1~5	40~50
89	Agイオンブレーティング				

以下余白

表-12及び表-13に示した電析条件でめっきした試料(試料No. 68~89)の耐食性試験を行った。その方法、および条件は恒温恒湿試験で60℃×湿度95%2000hr施した。表-14に、これらの耐食性試験結果を示す。なお比較した試料は表-12及び表-13中の条件において最も良好なメッキ膜が得られた条件で作製した試料を示す。

以下余白

第14表
各種電解液で得たメッキ試料の耐食性試験結果

試験時間 (hr)	50	100	300	500	1000	1500	2000
試料No.							
68	○	○	○	○	○	○	○
69	○	○	○	○	○	○	○
70	○	○	○	○	○	○	○
71	○	○	○	○	○	○	○
72	○	○	○	○	○	○	○
73	○	○	○	○	○	○	○
74	○	○	○	○	○	○	○
75	○	○	○	○	○	○	○
76	○	○	○	○	○	○	○
77	○	○	○	○	○	○	○
78	○	○	○	○	○	○	○
79	○	○	○	○	○	○	○
80	○	○	○	○	○	○	○
81	○	○	○	○	○	○	○
82	○	○	○	○	○	○	○
83	○	○	○	○	○	○	○
84	○	○	○	○	○	○	○
85	○	○	○	○	○	○	○
86	○	○	○	△	×	×	×
87	○	○	○	×	×	×	×
88	×	×	×	×	×	×	×
89	○	○	△	×	×	×	×

備考
○は変化なし。
△は表面の炭化。
△は膜のはくり、ふくれ。
×は赤さび析出。を示す

表-14より、本発明による有機溶媒を用いた有機電解法によりめっきを施した試料は比較材に比べ、著しく耐食性に優れていることがわかる。

以上、金属間化合物系永久磁石としてNd-F e-B系について述べたが、R(Yを含む希土類元素)-T(遷移金属)-B系合金に関しても同様の効果が期待できることは容易に推察できるところである。

一第8実施例一

メッキ試験用試料を以下のようにして作成した。
通常の粉末冶金法により、33wt%Nd-1.0v t% B-F e balの組成を有する焼結体を作成し、この焼結体を10×10×1mmの寸法に切断加工し、メッキ試験用試料とした。

上記の試料を、表15に示すメッキ液組成、および電析条件において有機電解メッキを行ない、各条件における試料を作成した。

なお、比較材として、通常の水溶液電解メッキ(Vatts 浴)、Agイオンブレーティングによる試料も作成した。

表-15 メッキ液組成、および電析条件

試料 No	金 属 塩		添 加 剤		有機溶媒	電流密度 (A/dm ²)	浴 温 (℃)
	化 学 式	添加量	化 学 式	添加量			
90	Ni (CF ₃ COO) ₂	0.05mol/l	H ₂ BO ₃	0.5 mol/l	CH ₃ OH	0.5~5.0	20~50
91	"	0.1 mol/l	"	0.5 mol/l	"	"	"
92	"	0.5 mol/l	"	0.5 mol/l	"	"	"
93	"	0.5 mol/l	"	0.5 mol/l	C ₂ H ₅ OH	"	"
94	Cu (CF ₃ COO) ₂	0.05mol/l	H ₂ BO ₃	0.5 mol/l	CH ₃ OH	0.5~5.0	20~50
95	"	0.1 mol/l	H ₂ BO ₃ + C ₂ H ₅ NO ₂ S	0.5 mol/l	"	"	"
96	"	0.5 mol/l	H ₂ BO ₃	0.5 mol/l	"	"	"
97	Ni (CF ₃ COO) ₂ + Al (CF ₃ COO) ₃	0.05mol/l	H ₂ BO ₃ + [CH ₃ (CH ₂) ₄]NC ₂ O ₂	0.4 mol/l	CH ₃ OH	0.5~5.0	20~50
98	"	0.2 mol/l	"	0.2 mol/l	CH ₃ OH + HCONH ₂	"	"
99	"	0.7 mol/l	"	0.4 mol/l	CH ₃ OH	"	"
100	Ni (C ₂ O ₄) ₂	0.05mol/l	H ₂ BO ₃	0.3 mol/l	CH ₃ OH	0.5~5.0	20~50
101	"	0.3 mol/l	"	0.5 mol/l	"	"	"
102	"	1.0 mol/l	"	0.5 mol/l	"	"	"
103	Ni (CH ₃ COO) ₂	0.05mol/l	NH ₄ C ₂ O ₄	0.1 mol/l	CH ₃ OH	0.5~5.0	20~50
104	"	0.2 mol/l	"	0.1 mol/l	"	"	"
105	"	0.75mol/l	"	0.1 mol/l	"	"	"
106	"	0.75mol/l	"	0.2 mol/l	"	"	"
107	"	0.75mol/l	"	0.1 mol/l	CH ₃ OH + HCONH ₂	"	"

試料 No	金 属 塩		添 加 剤		有機溶媒	電流密度 (A/dm ²)	浴 温 (℃)
	化 学 式	添加量	化 学 式	添加量			
108	Ni (CF ₃ COO) ₂	0.05mol/l	NH ₄ C ₂ O ₄ + NaH ₂ PO ₄	0.1 mol/l 0.05mol/l	CH ₃ OH	0.5~5.0	20~50
109	"	0.1 mol/l	"	0.1 mol/l 0.05mol/l	"	"	"
110	"	0.75mol/l	"	0.1 mol/l 0.05mol/l	"	"	"
111	"	0.75mol/l	"	0.2 mol/l 0.1 mol/l	"	"	"
112	Zn (CH ₃ COO) ₂ + Ni (CH ₃ COO) ₂	0.05mol/l	NaH ₂ PO ₄	0.05mol/l	CH ₃ OH	0.5~5.0	20~50
113	"	0.4 mol/l	"	0.1 mol/l	"	"	"
114	"	0.4 mol/l	"	0.1 mol/l	CH ₃ OH + HCONH ₂	"	"
115	"	0.05mol/l	H ₂ BO ₃ + [CH ₃ (CH ₂) ₄]NC ₂ O ₂	0.025mol/l 0.025mol/l	CH ₃ OH	"	"
116	"	0.1 mol/l	"	0.5 mol/l	"	"	"
117	"	0.5 mol/l	"	0.5 mol/l 0.3 mol/l	"	"	"
118	"	0.5 mol/l	"	0.2 mol/l 0.3 mol/l 0.2 mol/l	CH ₃ OH + HCONH ₂	1.0~6.0	40~50
119	Watts 浴による水溶液電解Niめっき						
120	Al イオンブレーティング						

以下余白

表-15に示した電析条件でメッキした試料（試料№90～120）の耐食性試験を行なった。その方法および条件は恒温恒湿試験で60℃×95%2000hr施した。表-16にこれらの耐食性試験結果を示す。

なお、試験した試料は、表-15中の条件において、最も良好なメッキ膜が得られた条件で作成した試料を示す。

以下余白

表-15各種めっき液で得ためっき試料の耐食性試験結果

試験時間 (hr)	50	100	300	500	1000	1500	2000
時間№							
90	◎	◎	◎	◎	○	○	△
91	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
92	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
93	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
94	◎	◎	◎	◎	△	×	×
95	◎	◎	◎	◎	○	△	×
96	◎	◎	◎	◎	△	△	×
97	◎	◎	◎	◎	○	○	△
98	◎	◎	◎	◎	○	○	○
99	◎	◎	◎	◎	○	○	○
100	◎	◎	◎	◎	○	○	○
101	◎	◎	◎	◎	○	○	○
102	◎	◎	◎	◎	○	○	△
103	◎	◎	◎	◎	○	○	○
104	◎	◎	◎	◎	○	○	○
105	◎	◎	◎	◎	○	○	○
106	◎	◎	◎	◎	○	○	○
107	◎	◎	◎	◎	○	○	△
108	◎	◎	◎	◎	○	○	○
109	◎	◎	◎	◎	○	○	○
110	◎	◎	◎	◎	○	○	○
111	◎	◎	◎	◎	○	○	△
112	◎	◎	◎	◎	○	○	○
113	◎	◎	◎	◎	○	○	○
114	◎	◎	◎	◎	○	○	○
115	◎	◎	◎	◎	○	○	○
116	◎	◎	◎	◎	○	○	○
117	◎	◎	◎	◎	○	○	○
118	◎	◎	◎	◎	○	○	○
119	×	×	×	×	×	×	×
120	◎	○	△	×	×	×	×

表中、◎変化なし ○表面の变色
△膜のはく離、ふくれ、×赤さび析出

表-15より、本発明による有機溶媒電気メッキ液を用いた有機電解法によりメッキした試料は比較材に比べ著しく耐食性に優れていることがわかる。また、その効果も金属塩濃度0.1mol/l以上の使用でより優れていることがわかる。

【発明の効果】

以上の説明の通り、本発明における支持塩を有機電解メッキにおいて使用することにより、極めて耐食性のよい、密着性に優れた、金属光沢を有する外観上美しいメッキ膜をNd-Fe-B磁石表面に得ることができ工業上極めて有効である。

また、本発明におけるクラウン化合物を有機電解メッキにおいて使用することにより、電離したイオンと錯体を形成し、有機溶媒への溶解度を増加し、しかも、本発明の支持塩による導電率を共助して高めることができる。

また、本発明によれば、電解液となる有機溶媒中の水分量を3000ppm以下とし、さらにメッキ浴雰囲気をAr、N₂等の不活性雰囲気配することにより、大気より侵入する水分、酸素等を

防ぐことができるから、メッキ工程中に悪影響を及ぼす水、酸素を極力低下させることができる。

また、本発明によれば、有機電解メッキ法を用いてNd-Fe-B金属間化合物永久磁石表面に、耐酸化性めっき層を形成させる工程において、金属塩として遷移金属（Al、Sn、Pb、Cr、Ni、Cu、Znを含む）のトリフルオロ酢酸塩、酢酸塩、過塩素酸塩の少なくとも1種を使用することにより、Nd-Fe-B磁石上に耐食性、密着性、および外観性に優れためっき膜を得ることができ、耐酸化性に優れたNd-Fe-B金属間化合物永久磁石を得ることができる。

また、本発明によれば、有機溶媒系電気メッキ液を構成を、前記金属塩0.1～2.0mol/l、有機溶媒に溶解する前記添加剤（支持塩及び安定剤）0.005mol/l以上、残部が前記有機溶媒からなる有機電界メッキ液とすることにより、Nd-Fe-B金属間化合物磁石上に耐食性、密着性、および外観性に優れたメッキ膜を得ることができ、耐

酸化性に優れたNd-Fe-B金属間化合物永久磁石を得ることができる。

なお、金属間化合物系希土類永久磁石として、Nd-Fe-B系について述べたが、R(Yを含む希土類元素)-T(遷移金属)-B系合金に関しても同様の効果が期待できることは容易に推察できるところである。

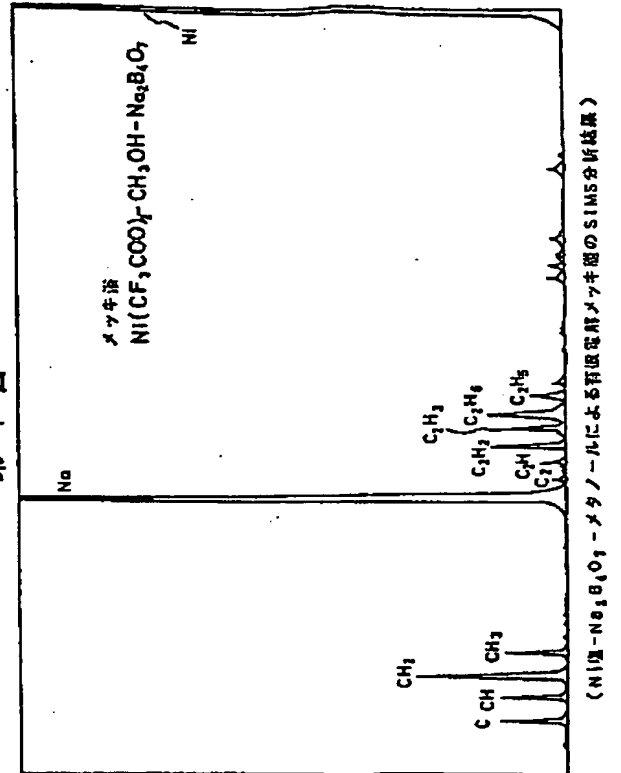
4. 図面の簡単な説明

第1図は、有機電解メッキ(Ni塩-Na₂B₄O₇-メタノール)のSIMS分析結果図、第2図はワット浴によるメッキ試料SIMS分析結果図を示したものである。

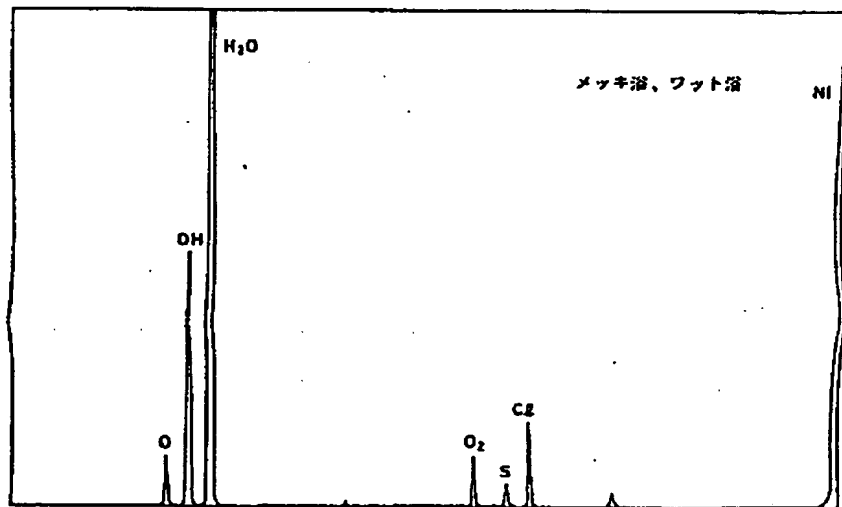
代理人 (7783) 弁理士 池田 憲保



第 1 図



第 2 図



(ワット浴によるメッキ層のSIMS分析結果)

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. *

C 25 D 3/38
3/54
H 01 F 1/053
7/02
41/02

識別記号

庁内整理番号

6686-4K
6686-4K
Z 8525-5E
G 8219-5E

優先権主張 ②昭63(1988)12月16日③日本(JP)④特願 昭63-316469